

Europäisches Patentamt

**European Patent Office** 

Office européen des brevets



(11) EP 1 116 711 A2

(12)

# **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

- (43) Veröffentlichungstag: 18.07.2001 Patentblatt 2001/29
- (21) Anmeldenummer: 00115071.3
- (22) Anmeldetag: 27.07.2000

(51) Int Cl.7: C07C 211/51, A61K 7/13,

C07D 215/38, C07D 307/52,

C07D 295/12, C07D 241/04,

C07D 307/12, C07C 233/36,

C07C 239/20, C07C 215/14,

C07C 217/08, C07C 215/76

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU

MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 18.12.1999 DE 19961272

- (71) Anmelder: Wella Aktiengesellschaft 64274 Darmstadt (DE)
- (72) Erfinder:
  - Chassot, Laurent, Dr. 1724 Praroman (CH)
  - Baun, Hans-Jürgen, Dr.
     3182 Überstorf (CH)
- (54) 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivate und diese Verbindungen enthaltende Färbemittel
- (57) 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivate der allgemeinen Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze,

$$R1$$
 $R2$ 
 $R8$ 
 $R5$ 
 $R6$ 
 $R7$ 
 $R7$ 
 $R3$ 
 $R4$ 

sowie diese Verbindungen enthaltende Mittel zur oxidativen Färbung von Fasern.

#### Beschreibung

15

30

35

40

45

50

55

[0001] Die Erfindung betrifft Mittel zum Färben von Keratinfasem auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welche als Entwicklersubstanz 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivate enthalten, sowie neue 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivate.

[0002] Auf dem Gebiet der Färbung von Keratinfasern, insbesondere der Haarfärbung, haben Oxidationsfarbstoffe eine wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion bestimmter Entwicklersubstanzen mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittels. Als Entwicklersubstanzen werden hierbei insbesondere 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, p-Aminophenol und 1,4-Diaminobenzol eingesetzt, während als Kupplersubstanzen beispielsweise Resorcin, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 3-Aminophenol und Derivate des m-Phenylendiamins zu nennen sind.

[0003] An Oxidationsfarbstoffe, die zur Färbung menschlicher Haare verwendet werden, werden neben der Färbung in der gewünschten Intensität zahlreiche zusätzliche Anforderungen gestellt. So müssen die Farbstoffe in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und die erzielten Haarfärbungen eine gute Lichtechtheit, Dauerwellechtheit, Säureechtheit und Reibeechtheit aufweisen. Auf jeden Fall aber müssen solche Färbungen ohne Einwirkung von Licht, Reibung und chemischen Mitteln über einen Zeitraum von mindestens 4 bis 6 Wochen stabil bleiben. Außerdem ist es erforderlich, daß durch Kombination geeigneter Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen eine breite Palette verschiedener Farbnuancen erzeugt werden kann.

[0004] Mit den derzeit eingesetzten Färbemitteln, wie sie beispielsweise in der Monografie von K.H. Schrader "Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika", 2. Aufl. (1989), Seiten 784-799 beschrieben werden, ist es jedoch nicht möglich, die vorgenannten Anforderungen in allen Punkten zu erfüllen. Es besteht daher weiterhin ein Bedürfnis nach neuen Entwicklersubstanzen, welche die vorgenannten Anforderung in besonderem Masse erfüllen.

[0005] Hierzu wurde nun überraschenderweise gefunden, daß bestimmte 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivate gemäß der allgemeinen Formel (I) die an Entwicklersubstanzen gestellten Anforderungen in besonders hohem Maße erfüllen. So werden unter Verwendung dieser Entwicklersubstanzen mit den meisten bekannten Kupplersubstanzen farbstarke Farbnuancen erhalten, die außerordentlich lichtecht und waschecht sind.

[0006] Gegenstand der vorliegende Erfindung sind daher 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivate der allgemeinen Formel (I)

worin

R1,R2,R3 und R4 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine  $C_1C_6$ -Alkylgruppe, eine  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe, eine  $C_2$ - $C_4$ -Dihydroxyalkylgrupp oder eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy-( $C_1$ - $C_2$ ) -alkylgruppe darstellen oder R1und R2 beziehungsweise R3 und R4 einen viergliedrigen bis achtgliedrigen aliphatischen Ring bilden, wobei mindestens 2 der Reste R1 bis R4 Wasserstoff darstellen;

R5 gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe oder einer  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxygruppe ist;

**R6 und R7** unabhänging voneinander gleich Wasserstoff, einer  $C_1$ - $C_2$ -Alkoxygruppe, einer  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe, einer  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe, einer  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe, einer  $C_3$ - $C_4$ -Dihydroxyalkylgruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Aminoalkylgruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Dimethylaminoalkylgruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Acetylaminoalkylgruppe einer  $C_1$ - $C_4$ -Methoxyalkylgruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Ethoxyalkylgruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Cyanalkylgruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Carboxyalkylgruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Aminocarbonylalkylgruppe, einer Pyridylmethylgruppe, einer Furfurylgruppe, einer hydrierten Furfurylgruppe, einer substituierten Pyridylgruppe, einem Rest der Formel (II)

einem Rest der Formel (III)

10

15

20

25

30

5

einem Rest der Formel (IV)

H<sub>2</sub>N R18

sind oder R6 und R7 einen Ring der Formel

35

oder

bilden, wobei mindestens einer der Reste R6, R7 kein Wasserstoff ist;

R8 gleich Wasserstoff, oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Alkylgruppe Gruppe ist;

R9 gleich Wasserstoff, einer Carboxygruppe, oder einer Aminocarbonylgruppe ist;

R10, R11 unabhänging voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Aminocarbonylgruppe, einer Methylthiomethylgruppe, einem mit einer Phenylgruppe oder Hydroxygruppe substituierten Phenylrest oder einem Rest der Formel

50

45

40

$$-N$$
 oder  $N$  ist

55

R12,R13,R14,R15,R16 unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Hydroxyalkylaminogruppe, eine Dialkylaminogruppe, eine Di(hydroxyalkyl)aminogruppe, eine (Dihydroxyalkyl)aminogruppe, eine Dialkylaminogruppe, eine Dialkylamin

nogruppe, eine (Hydroxyalkyl)alkylaminogruppe, eine Trifluormethan-gruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)  $CH_3$ -Gruppe, eine -Si( $CH_3$ ) $_3$ -Gruppe, eine  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe, eine  $C_3$ - $C_4$  Dihydroxyalkylgruppe bedeuten, oder zwei nebeneinanderliegende Reste R12 bis R16 eine -O-CH2-O-Brücke bilden; R17 gleich einer  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe oder einer  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe ist;

R18 gleich Wasserstoff oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Alkylgruppe Gruppe ist;

10

R19 gleich einer oder mehreren Wasserstoff, oder Hydroxy-, Carboxy-, Aminocarbonyl-, oder Hydroxymethylgruppe ist;

**R20** gleich Wasserstoff, oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Alkylgruppe Gruppe ist; oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze enthalten.

[0007] Als Verbindungen der Formel (I) können beispielweise die folgenden Verbindungen genannt werden: 2-(2,3-Dihydroxypropyl)aminomethyl-1,4-diamino-benzol; 2-Ethylaminomethyl-1,4-diamino-benzol; 2-(Isopropylamino-methyl)-1,4-diaminobenzol; 2-Propylaminomethyl-1,4-diamino-benzol; 2-Pyrrolidin-1-ylmethyl-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-Methoxy-ethylamino)-methyl] -1,4-diaminobenzol; 2-Morpholin-4-ylmethyl -1,4-diamino-benzol; 2-(2,5-Diaminobenzylamino)-butan-1-ol; 2-{[(Furan-2-ylmethyl)-amino]-methyl}-1,4-diamino-benzol; N-(2,5-Diamino-benzyl)-O, N-dimethyl-hydroxylamin; 2-(4-Methyl-piperazin-1-ylmethyl)-1,4-diamino-benzol; 1-(2,5-Diaminobenzyl)-piperidin-4-ol; N-[2-(2,5-Diamino-benzylamino)-ethyl]-acetamid; 2-[(2-Morpholin-4-yl-ethylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-Allylaminomethyl-1,4-diamino-benzol; 2-(2,5-Diamino-benzylamino)propan-1-ol; 2-[(3-Imidazol-1-yl-propylamino)methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-{[(Tetrahydro-furan-2-ylmethyl)-amino]-methyl]-1,4-diamino-benzol; 4-(2,5-Diaminobenzylamino)-anilin; 3-(2,5-Diamino-benzylamino)-phenol; 5-(2,5-Diamino-benzylamino)-2-methyl-phenol; 2-[(2-Dimethylaminoethylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 4-(2,5-Diamino-benzylamino)-butan-1-ol; 2-[(3-Ethoxy-propylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-Methoxy-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(4-Chlorphenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(Cyclopropylmethyl-amino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-(2,5-Diamino-benzylamino)-4-nitro-phenol; 2-[(4-Chlor-benzylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2,5-Diaminobenzyl)-methyl-amino]ethanol; 2-[(2,5-Diamino-benzyl)-ethyl-amino]ethanol; 2-{[(Pyridin-4-ylmethyl)-amino]-methyl}-1,4-diamino-benzol; 1-[3-(2,5-Diamino-benzylamino)-propyl]-pyrrolidin-2-on; 2-(4-Amino-2 methyl-phenyl)aminomethyl-1,4-diamino-benzol; 2-(4-Amino-3 methylphenyl)aminomethyl-1,4-diamino-benzol; 2-[5-Amino-2-(2,5-diaminobenzylamino)-phenyl]-ethanol; 2-(3-Amino-phenyl)aminomethyl-1,4diamino-benzol; 4-[2-(2,5-Diamino-benzylamino)-ethyl]-benzolsulfonamid; 2-[4-Amino-2-(2,5-diamino-benzylamino)-phenoxy]-ethanol; 2-[(2,5-Diamino-benzyl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol; [1-(2,5-Diaminobenzyl)-pyrrolidin-2-yl]-methanol; 1-(2,5-Diamino-benzyl)-pyrrolidin-3-ol; 1-(2,5-Diamino-benzyl)-pyrrolidin-2-carbonsäureamid; 1-(2,5-Diaminobenzyl)-piperidin-3-ol; 2-(2,5-Diamino-benzylamino)-propan-1,3-diol; 2-(2,5-Diamino-benzylamino)-3-hydroxy-propionamid; 2-(2,5-Diaminobenzylamino)-bernsteinsäure; 2-Cyclopropylaminomethyl-1,4-diamino-benzol; 2-(2,5-Diamino-benzylamino)-ethanol; (2,5-Diamino-benzylamino)-essigsäure; 4-(2,5-Diamino-benzylamino)-phenol; 2-(Benzo[1,3]dioxol-5-ylaminomethyl)-1,4-diamino-benzol; [(2,5-Diamino-benzyl)-methyl-amino]acetonitrii; 2-Pentylaminomethyl-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-Dimethylamino-propylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-{[2-(5-Nitro-pyridin-2-ylamino)-ethylamino]-methyl}-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-Aminoethylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 3-[2-(2,5-Diamino-benzylamino)-1-hydroxy-ethyl]-phenol; 2-[(4-Methyl-pyridin-2-yl-2-(2,5-Diamino-benzyl)-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-6,7-diol; amino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; (2,5-Diamino-benzylamino)-4-methylsulfanylbuttersäure; 1-(2,5-Diamino-benzyl)-pyrrolidin-2-carbonsäure; 2-Phenylaminomethyl-1,4-diamino-benzol; 2-(4-Dimethylaminophenylaminomethyl-1,4-diamino-benzol; 1-[3-(2,5-Diaminobenzylamino)phenyl]-ethanol; 1-[4-(2,5-Diamino-benzylamino)-phenyl]-ethanol; 1-[2-(2,5-Diamino-benzylamino)-phenyl]-ethanol; 2-[(3,4-Dimethoxyphenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(3-Fluor-2-methoxyphenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 4-Chlor-2-(2,5-diaminobenzylamino)-phenol; 2-[(4-Trifluoromethyl-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-(p-Tolylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N4-Dihydroxypropyl-2-(di(hydroxyethyl)amino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N4-Dihydroxypropyl-2-(hydroxyethylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N4-Dihydroxypropyl-2-(methylamino-methyl-1,4-diamino-benzol; N4-Hydroxyethyl-2-(di(hydroxyethyl)amino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N<sup>4</sup>-Hydroxyethyl-2-(hydroxyethylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N<sup>4</sup>-Hydroxyethyl-2-(methylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N4,N4-Bis(hydroxyethyl)-2-(di(hydroxyethyl)amino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N4,N4-Bis(hydro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-Bis(hydroxyethyl)-2-(methylamino-methyl)-1,4xyethyl)-2-(hydroxyethylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol; diamino-benzol; N1-Dihydroxypropyl-2-(di(hydroxyethyl)amino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N1-Dihydroxypropyl-2-(hydroxyethylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N1-Dihydroxypropyl-2-(methylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N1-Hydroxyethyl-2-(di(hydroxyethyl)amino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N1-Hydroxyethyl-2-(hydroxyethylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N1-Hydroxyethyl-2-(methylamino-methyl)-1,4-diaminobenzol; N1,N1-Bis(hydroxyethyl)-2-(di (hydroxyethyl)amino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N1,N1-Bis(hydroxyethyl)-2-(hydroxyethylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N1,N1-Bis(hydroxyethyl)-2-(methylamino-methyl)-1,4diamino-benzol; 2-((2-Amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Hydroxy-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Dimethylamino-phenylamino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Methylphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Trifluoromethylphenylami-

no)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Dimethylaminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Methyl-phenyl-

amino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Trifluoromethyl-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Brom-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Cyano-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Fluoro-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Fluoro-phenylamino)-methyl amino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Methoxyphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Nitro-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Nitro-phenylamino)-methylamino-benzol; 2-((2-Nitr no)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Brom-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Cyano-phenylamino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Fluor-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Methoxyphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Nitro-phenylamino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Brom-phenylamino)-methyl)-2-((4-Cyano-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 1,4-diamino-benzol; 2-((4-Fluor-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Methoxyphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Nitro-phenylamino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-(1,3-Dihydroxypropyl)aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Di(hydroxye-2-((2-Hydroxyethylaminophenylamino)-methyl)-1,4-diaminothyl)aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; benzol; 2-((2-Pyrrolidin-phenylamino)methyl) -1,4-diamino-benzol; 2-((3-(1,3-Dihydroxypropyl)aminophenylamino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Di(hydroxyethyl)aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Hydroxyethyl)aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Hydroxyethyl)aminophenylaminop thylaminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Pyrrolidin-phenylamino)methyl) -1,4-diamino-benzol; 2-((4-(1,3-Dihydroxypropyl)aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Di(hydroxyethyl)aminophenylamino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Hydroxyethylaminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Pyrrolidin-phenylamino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Amino-2-chlorphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Amino-2-hydroxyphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Amino-2-methoxyphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Amino-3-(2-hydroxyethoxy)-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Amino-3-chloro-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Amino-3-hydroxyphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Amino-3-methoxyphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3,4-Diamino-phenylamino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2,4-Diamino-phenylamino)-methyl)-1,4-diaminobenzol; N<sup>4</sup>-Dihydroxypropyl-2-((4-amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N<sup>4</sup>-Dihydroxypropyl-2-(phenylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N4-Dihydroxypropyl-2-((4-di(hydroxyethyl)aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N4-Dihydroxypropyl-2-((4-hydroxyethylamino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N4-Hydroxyethyl-2-((4-amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N4-Hydroxyethyl-2-(phenylamino-methyl)-1,4-diaminobenzol; N4-Hydroxyethyl-2-((4-di(hydroxyethyl)amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N4-Hydroxyethyl-2-( (4-hydroxyethylamino-phenylamino)methyl)-1,4-diamino-benzol; N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-Bis(hydroxyethyl)-2-(4-aminophenylamino)- $N^4, N^4 \hbox{-Bis(hydroxyethyl\ )-2-phenylamino-methyl)-1,} 4 \hbox{-diamino-benzol;}$ methyl)-1,4-diamino-benzol; (hydroxyethyl)-2-(4-di(hydroxyethyl)amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N4,N4-Bis(hydroxyethyl)-2-(4-hydroxyethylamino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N1-Dihydroxypropyl-2-((4-amino-phenylamino)methyl)-1,4-diamino-benzol; N1-Dihydroxypropyl-2-(phenylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N1-Dihydroxypropyl-2-( (4-di(hydroxyethyl)aminophenylamino)-methyl) -1,4-diamino-benzol; N1-Dihydroxypropyl-2-((4-hydroxyethylaminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N1-Hydroxyethyl-2-((4-amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N1-Hydroxyethyl-2-(phenylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N1-Hydroxyethyl-2-((4-di(hydroxyethyl)amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N1-Hydroxyethyl-2-((4-hydroxyethylamino-phenylamino)methyl)-1,4-diamino-N1,N1-Bis(hydroxyethyl)-2-(4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N1,N1-Bis(hydroxyethyl)- $2-phenylamino-methyl)-1, 4-diamino-benzol; \quad N^1, N^1-Bis(hydroxyethyl)-2-(4-di(hydroxyethyl)amino-phenylamino)-methylogical phenylamino-phenylamino-phenylamino)-methylogical phenylamino-phenylami$ thyl)-1,4-diamino-benzol; N1,N1-Bis(hydroxyethyl)-2-(4-hydroxyethylamino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-ben-2-[5-Amino-4-(2,5-diamino-phenylamino)-pyrazol-1-yl]-ethanol; N2-(5-Amino-1-methyl-1H-pyrazol-4-yl)zol; 1,2,4-triamino-benzol; N2-(5-Amino-1-isopropyl-1H-pyrazol-4-yl)-1,2,4-triamino-benzol und N2-(5-Amino-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)-1,2,4-triamino-benzol. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei denen (i) eine oder mehrere der Restgruppen R5 und R8 gleich Wasserstoff sind und/oder (ii) R1, R2, R3 und R4 gleichzeitig Wasserstoff bedeuten und/oder (iii) R6 gleich einer Methylgruppe oder einer C1-C4-Hydroxyalkylgruppe und R7 gleich einer C1- $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe ist und/oder (iv) R6 gleich Wasserstoff und R7 gleich einer  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe, einem substituierten Pyridylrest, einem substituierten Phenylrest, einem subsituierten Pyrazoylrest oder einem Rest der folgenden Formel

ist, und/oder (v) R6 und R7 einen aliphatischen Ring der Formel

50

bilden.

15

25

40

50

55

[8000] Insbesondere sind die folgenden Verbindungen zu nennen: 2-(2,3-Dihydroxypropyl)aminomethyl-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-aminoethylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-hydroxyethylamino)methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2,5-Diamino-benzyl)-methyl-amino]ethanol; 2-(2,5-Diamino-benzylamino)-propan-1-ol; 2-[(2,5-Diaminobenzyl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol; [1-(2,5-Diamino-benzyl)pyrrolidin-2-yl]-methanol; 1-(2,5-Diamino-benzyl)-pyrrolidin-2-carbonsäureamid; 2-[(4-Methyl-pyridin-2-ylamino)-methyl]-1,4-diaminobenzol; 2-((2-Amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Chlor-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Dimethylamino-phenylamino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Fluorphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Hydroxyethylaminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-N,N-Bis(hydroxyethyl)amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Pyrrolidinphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Amino-phenylamino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-( (3-Chlor-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Dimethylamino-phenylamino)-methyl) -1,4-diaminobenzol; 2-((3-Fluor-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Hydroxyethylamino-phenylamino)-methyl)-1,4-diaminobenzol; 2-((3-N,N-Bis(hydroxyethyl)amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diaminobenzol; 2-((3-Pyrrolidin-phenylamino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Chlorphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Dimethylaminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Fluor-phenylamino) methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Hydroxyethylamino-phenylamino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-N,N-Bis(hydroxyethyl)aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Pyrrolidin-phenylamino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-(2-Hydroxy)-ethoxy-4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Amino-4-aminophenylamino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Chlor-4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Hydroxy-4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Hydroxyethylamino-4-amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diaminobenzol; 2-((2-Methyl-4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-(2-Hydroxy)-ethoxy-4-amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Amino-4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Chlor-4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Hydroxy-4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Hydroxyethylamino-4-amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Methyl-4-aminophenylamino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Hydroxy)-ethoxyphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Hydroxy)-phenylamino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-(2-Hydroxy)-ethoxy-phenylamino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Hydroxy-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-(2-Hydroxy)-ethoxy-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; zol; 2-((4-Hydroxy-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-(Phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-[5-Amino-4-(2,5-diaminophenylamino)-pyrazol-1-yl]-ethanol; N2-(5-Amino-1-methyl-1H-pyrazol-4-yl)-1,2,4-triaminobenzol; N2-(5-Amino-1-isopropyl-1H-pyrazol-4-yl)-1,2,4-triamino-benzol und N2-(5-Amino-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)-1,2,4-triamino-benzol.

[0009] Die Verbindungen der Formel (I) können sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, wie zum Beispiel Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure oder Zitronensäure, eingesetzt werden.

[0010] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Diaminobenzol-Derivate der Formel (I) kann unter Verwendung von bekannten Syntheseverfahren erfolgen. Die Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen kann beispielsweise wie folgt durchgeführt werden:

45 Entweder a) durch eine reduktive Aminierung eines substituierten Benzols der Formel (V)

worin Ra für eine Schutzgruppe, wie sie zum Beispiel in dem Kapitel "Protective Groups" in Organic Synthesis, Kapitel 7, Wiley Interscience, 1991 beschrieben wird, steht; Rb die Bedeutung NR1Ra oder NR1R2 hat, mit einem Amin der

Formel HNR6R7, wobei R1, R2, R5, R6, R7 und R8 die in Formel (I) genannte Bedeutung haben, und anschließende Abspaltung der Schutzgruppe;

oder b) durch Substition eines substituierten Benzols der Formel (VI)

10

15

30

35

mit einem Amin der Formel HNR1 R2, Reduktion der Nitrilgruppe, anschliessende Alkylierung der Aminogruppe mit einer Verbindung der Formel XR6 und/oder XR7, und abschliessende Reduktion der Nitrogruppe, wobei R1, R2, R5, R6 und R7 die in Formel (I) angegebene Bedeutung haben und X gleich einem Halogenatom ist.

[0011] Die erfindungsgemäßen 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivate der Formel (I) sind in Wasser gut löslich und ermöglichen Färbungen mit hoher Farbintensität und ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und Reibeechtheit anbetrifft. Die 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivate der Formel (I) weisen weiterhin eine ausgezeichnete Lagerstabilität, insbesondere als Bestandteil der nachfolgend beschriebenen Färbemittel, auf.

[0012] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Mittel zum oxidativen Färben von Keratinfasern, wie zum Beispiel Haaren, Pelzen, Federn oder Wolle, insbesondere menschlichen Haaren, auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welche als Entwicklersubstanz mindestens ein 2- Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivat der Formel (I) enthalten.

[0013] Das 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivat der Formel (I) ist in dem erfindungsgemäßen Färbemittel in einer Menge von etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten, wobei eine Menge von etwa 0,01 bis 8,0 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent bevorzugt ist.

[0014] Als Kupplersubstanzen kommen vorzugsweise 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methylbenzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methylbenzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Dif(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diaminobenzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di (2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylaminobenzol, 2,4-Diaminophenoxyessigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis (2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methylphenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydr xyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-[(2,3-Dihydro xyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxyphenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diaminobenzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxyindol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion in Betracht.

[0015] Obwohl die vorteilhaften Eigenschaften der hier beschriebenen 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivate der Formel (I) es nahelegen, diese als alleinige Entwicklersubstanz zu verwenden, ist es selbstverständlich auch möglich, die 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivate der Formel (I) gemeinsam mit bekannten Entwicklersubstanzen, wie zum Beispiel 1,4-Diaminobenzol, 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, 4-Aminophenol und seinen Derivaten, beispielsweise 4-Amino-3-methylphenol, 4,5-Diaminopyrazol-Derivaten wie zum Beispiel 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol oder Tetraaminopyrimidinen, einzusetzen.

[0016] Die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen können in dem erfindungsgemäßen Färbemittel jeweils einzeln oder im Gemisch miteinander enthalten sein, wobei die Gesamtmenge an Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen in dem erfindungsgemäßen Färbemittel (bezogen auf die Gesamtmenge des Färbemittels) jeweils etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,01 bis 5,0 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent, beträgt.

[0017] Die Gesamtmenge der in dem hier beschriebenen Färbemittel enthaltenen Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination beträgt vorzugsweise etwa 0,01 bis 20 Gewichtsprozent, wobei eine Menge von etwa 0,02 bis 10 Gewichtsprozent und insbesondere 0,2 bis 6,0 Gewichtsprozent besonders bevorzugt ist. Die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen werden im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen eingesetzt; es ist jedoch nicht nachteilig, wenn die Entwicklersubstanzen diesbezüglich in einem gewissen Überschuß oder Unterschuß vorhanden sind.

[0018] Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich andere Farbkomponenten, beispielsweise 6-Amino-2-methylphenol und 2-Amino-5-methylphenol, sowie ferner übliche direktziehende Farbstoffe, zum Beispiel Triphenylmethanfarbstoffe wie 4-[(4'-aminophenyl)-(4'imino-2",5"-cyclohexadien-1"-yliden)-methyl]-2-methylaminobenzol-monohydrochlorid (C.I. 42 510) und 4-[(4'amino-3'-methyl-phenyl)-(4"-imino-3"-methyl-2",5"cyclohexadien-1"-yliden)-methyl]-2-methyl-aminobenzol monohydrochlorid (C.I. 42 520), aromatische Nitrofarbstoffe wie 4-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrotoluol, 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Amino-5-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrobenzol, 2-Chlor-6-(ethylamino)-4-nitrophenol, 4-Chlor-N-(2-hydroxyethyl-2-nitroanilin, 5-Chlor-2-hydroxy-4-nitroanilin, 2-Amino-4-chlor-6-nitrophenol und 1-[(2'-Ureidoethyl)amino-4-nitrobenzol, Azofarbstoffe wie 6-[(4'-Aminophenyl)azo]-5-hydroxy-naphthalin-1-sulfonsäure-Natriumsalz (C.I. 14 805) und Dispersionsfarbstoffe wie beispielsweise 1,4-Diaminoanthrachinon und 1,4,5,8-Tetraaminoantrachinon, enthalten. Die Färbemittel können diese Farbkomponenten in einer Menge von etwa 0,1 bis 4,0 Gewichtsprozent enthalten.

[0019] Selbstverständlich können die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen sowie die anderen Farbkomponenten, sofern es Basen sind, auch in Form der physiologisch verträglichen Salze mit organischen oder anorganischen Säuren, wie beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, beziehungsweise - sofern sie aromatische OH-Gruppen besitzenin Form der Salze mit Basen, zum Beispiel als Alkaliphenolate, eingesetzt werden.

[0020] Darüber hinaus können in den Färbemitteln, falls diese zur Färbung von Haaren verwendet werden sollen, noch weitere übliche kosmetische Zusätze, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Parfümöle, Komplexbildner, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker und Pflegestoffe enthalten sein. Die Zubereitungsform des erfindungsgemäßen Färbemittels kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wäßrige oder wäßrigalkoholische Lösung sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

[0021] Ubliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Glycerin oder Glykole wie 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide und oxethylierte Fettsäureester ferner Verdicker wie hohere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Petrolatum, Paraffinöl und Fettsäuren, sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent.

[0022] Je nach Zusammensetzung kann das erfindungsgemäße Färbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren. Insbesondere weist es einen pH-Wert von 6,8 bis 11,5 auf, wobei die basische Einstellung vorzugsweise mit Ammoniak erfolgt. Es können aber auch organische Amine, zum Beispiel Monoethanolamin und Triethanolamin, oder auch anorganische Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid Verwendung finden. Für eine pH-Einstellung im sauren Bereich kommen anorganische oder organische Säuren, zum Beispiel Phosphorsäure, Essigsäure Zitronensäure oder Weinsäure, in Betracht.

45

[0023] Für die Anwendung zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man das vorstehend beschriebene Färbemittel unmittelbar vor dem Gebrauch mit einem Oxidationsmittel und trägt eine für die Haarfärbebehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle, im allgemeinen etwa 60 bis 200 Gramm, dieses Gemisches auf das Haar auf.

[0024] Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin, Natriumborat oder Natriumcarbonat in Form einer 3-bis 12prozentigen, vorzugsweise 6prozentigen, wässrigen Lösung, aber auch Luftsauerstoff in Betracht. Wird eine 6prozentige Wasserstoffperoxid-Lösung als Oxidationsmittel verwendet, so beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Haarfärbemittel und Oxidationsmittel 5:1 bis 1:2, vorzugeweise jedoch 1:1. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Farbstoffkonzentrationen im Haarfärbemittel, oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung

des Haares beabsichtigt ist, verwendet. Man läßt das Gemisch bei 15 bis 50 Grad Celsius etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Minuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser aus und trocknet es. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

[0025] Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel mit einem Gehalt an 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivaten der Formel (I) als Entwicklersubstanz ermöglichen Haarfärbungen mit ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und Reibeechtheit anbetrifft. Hinsichtlich der färberischen Eigenschaften bieten die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel je nach Art und Zusammensetzung der Farbkomponenten eine breite Palette verschiedener Farbnuancen, welche sich von blonden über braune, purpure, violette bis hin zu blauen und schwarzen Farbtönen erstreckt. Hierbei zeichnen sich die Farbtöne durch ihre besondere Farbintensität aus. Die sehr guten färberischen Eigenschaften der Haarfärbemittel gemäß der vorliegenden Anmeldung zeigen sich weiterhin darin, daß diese Mittel eine Anfärbung von ergrauten, chemisch nicht vorgeschädigten Haaren problemlos und mit guter Deckkraft ermöglichen.

[0026] Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf zu beschränken.

#### Beispiele

[0027] Beispiele 1: Synthese von 2,5-Diamino-1-aminomethyl-benzol-Derivaten der Formel (I) (Allgemeine Synthesevorschrift)

# A.Synthese von 2,5-Bis-tert.-butyloxycarbonylamino-brombenzol

[0028] 15,65g (0,07 mol) Brom-p-phenylendiamin-Hydrochlorid und 32,7 g (0,15 mol) Di-tert.-butyl-dicarbonat werden in einer Mischung von 250 ml 2N Natriunhydroxide und 250 ml Trifluortoluol gelöst und auf 45 °C erwärmt. Die Reaktionmischung wird 3 Tage gerührt. Schrittweise werden noch insgesamt 30 g (0,14 mol) Di-tert.-butyl-dicarbonat zugegeben. Anschließend wird die organische Schicht abgetrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit 100ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte weren eingedampft und der Rückstand in 200 ml Hexan aufgenommen. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit 50 ml Hexan nachgewaschen.

Es werden 18,6 g (82 % der Theorie) 2,5-Bis-tert.-butyloxycarbonylaminobrombenzol mit einem Schmelzpunkt von 130 °C erhalten.

# B.Synthese von N-(4-tert.Butyloxycarbonylamino-2-formyl-phenyl)carbaminsäure-tert.butylester

[0029] 3,3 g (0,01 mol) 2,5-Bis-tert.-butyloxycarbonylamino-brombenzol aus Stufe A werden unter Argon in 100 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Schrittweise werden 17 ml einer 1,6 molaren etherischen Methyllithiumlösung (0,03 mol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf -20 °C gekühlt, 7 ml einer 1,5 molaren tert.-Butyllithiumlösung (0,01 mol) werden noch schrittweise zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung noch 30 Minuten bei der angegebenen Temperatur gerührt. Anschliessend werden 1,2 g Dimethylformamid (0,02 mol) zugegeben und die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei -20 °C gerührt. Nach langsamer Erwämung auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung mit Wasser hydrolisiert und dann auf Ether gegossen, die wässerige Phase mit Ether extrahiert und sodann die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt.

#### C.Synthese von 2,5-Diamino-1-aminomethylbenzolen

[0030] 0,033 g (0,0001 mol) N-(4-tert.Butyloxycarbonylamino-2-formyl-phenyl)carbaminsäure-tert.butylester aus Stufe B und 0,00015 mol des entsprechenden Amins werden in 1,2-Dichlorethan gelöst. Anschliessend werden 0,1 ml einer Essigsäurelösung (1 M in 1,2-Dichlorethan) und 0.06 g NaBH(OAc)3 (0,0003 mol) zugegeben und die Reaktionmischung wird 5 bis 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

[0031] Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 10 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonat extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 4 ml Ethanol auf 50 °C erwärmt.

Anschließend werden zur Herstellung des Hydrochlorides 1,5 ml einer 2,9 molaren ethanolische Salzsäurelösung zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 1 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

| P | ^ | ^ | ^ | ^ | ٠ |
|---|---|---|---|---|---|
|   |   |   |   |   |   |
|   |   |   |   |   |   |

# a1.2-Ethylaminomethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Ethylamin

Ausbeute: 0,025 g (91 % der Theorie)

Masspektrum: MH+166 (100)

10

15

25

30

# b1.2-(Isopropylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Isopropylamin Ausbeute: 0,017 g ( 59 % der Theorie)

Masspektrum: MH+180 (100)

# c1.2-Propylaminomethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Propylamin

Ausbeute: 0,025 g (87 % der Theorie)

Masspektrum: MH+180 (100)

# d1. 2-Pyrrolidin-1-ylmethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Pyrrolidin

Ausbeute: 0,025 g (83 % der Theorie)

Masspektrum: MH+192 (100)

#### e1.2-[(2-Methoxy-ethylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Methoxy-ethylamin

Ausbeute: 0,025 g ( 82 % der Theorie) Masspektrum: MH+ 196 (100)

# 35 f1. 2-Morpholin-4-ylmethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Morpholin

Ausbeute: 0,025 g (79 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 208 (100)

40

# g1. 2-(2,5-Diamino-benzylamino)-butan-1-ol-Hydrochlorid Verwendetes Amin: 2-Amino-1-butanol

Ausbeute: 0,025 g ( 78 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 210 (100)

45

50

55

# h1. 2-{[(Furan-2-ylmethyl)-amino]-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Furfurylamin

Ausbeute: 0,025 g (76 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 218 (100)

#### 11.N-(2,5-Diamino-benzyl)-O,N-dimethvl-hydroxylamine-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: O,N-dimethyl-hydroxylamin

Ausbeute: 0,025 g (86 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 182 (100)

#### j1. 2-(4-Methyl-piperazin-1-ylmethyl)-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-Methyl-piperazin Ausbeute: 0,025 g ( 68 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 221 (100)

#### k1. 1-(2,5-Diamino-benzyl)-piperidin-4-ol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-Hydroxy-piperidin Ausbeute: 0,025 g ( 76 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 222 (100)

10

15

20

25

30

35

40

45

50

# 11.N-[2-(2,5-Diamino-benzylamino)-ethyl]-acetamid-Hydrochlorid N-Acetyl-ethylendiamin

Verwendetes Amin: Ethylamin

Ausbeute: 0,025 g (75 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 223 (100)

#### m1. 2-[(2-Morpholin-4-yl-ethylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-(2-ethylamino)-morpholin

Ausbeute: 0,025 g ( 63 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 251 (100)

# n1. 2-Allylaminomethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Allylamin

Ausbeute: 0,025 g (87 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 178 (100)

# o1. 2-(2,5-Diamino-benzylamino)-propan-1-ol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Amino-propanol

Ausbeute: 0,025 g (82 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 196 (100)

# p1. 2-[(3-lmidazol-1-yl-propylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 1-(3-aminopropyl)-imidazol

Ausbeute: 0,025 g (64 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 246 (100)

# q1. 2-([(Tetrahydro-furan-2-ylmethyl)-amino]-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Tetrahydrofurfurylamin

Ausbeute: 0,025 g (76 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 222 (100)

# r1. 4-(2,5-Diamino-benzylamino)-anilin-Hydrochloride

Verwendetes Amin: 4-tert.-Butyloxycarbonylamino-anilin

Ausbeute: 0,025 g (67 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 229 (100)

#### s1. 3-(2,5-Diamino-benzylamino)-phenol-Hydrochloride

55 Verwendetes Amin: 3-Aminophenol

Ausbeute: 0,025 g (74 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 230 (100)

# t1. 5-(2,5-Diamino-benzylamino)-2-methyl-phenol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 3-Amino-6-methyl-phenol Ausbeute: 0,025 g ( 71 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 244 (100)

#### u1. 2-[(2-Dimethylamino-ethylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Dimethylamino-ethylamin Ausbeute: 0,016 g (45 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 209 (100)

# v1. 4-(2,5-Diamino-benzylamino)-butan-1-ol-Hydrochlorid

15 Verwendetes Amin: 4-Amino-butanol Ausbeute: 0,022 g ( 69 % der Theorie)

10

20

30

35

40

45

50

Masspektrum: MH+ 210 (100)

#### w1. 2-[(3-Ethoxy-Propylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 3-Ethoxy-propylamin Ausbeute: 0,025 g ( 75 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 224 (100)

# 25 x1.2-[(3-Methoxy-Phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 3-Methoxy-anilin Ausbeute: 0,025 g ( 71 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 244 (100)

y1. 2-[(4-Chloro-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-Chlor-anilin Ausbeute: 0,025 g ( 70 % der Theorie)

Masspektrum: M+ 248 (100)

## z1.2-[(Cyclopropylmethyl-amino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Aminomethyl-cyclopropan Ausbeute: 0,017 g ( 56 % der Theorie) Masspektrum: MH+ 192 (100)

# a2.2-(2,5-Diamino-benzylamino)-4-nitro-phenol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Amino-4-nitro-phenol Ausbeute: 0,025 g ( 65 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 275 (100)

# b2.2-[(4-Chlor-benzylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-Chlor-benzylamin Ausbeute: 0,025 g ( 67 % der Theorie) Masspektrum: M+ 262 (100)

# 55 c2.2-[(2,5-Diamino-benzyl)-methyl-amino]-ethanol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Methylamino-ethanol Ausbeute: 0,025 g (82 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 196 (100)

## d2.2-[(2,5-Diamino-benzyl)-ethyl-amino]-ethanol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Ethylamino-ethanol Ausbeute: 0,025 g ( 78 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 210 (100)

# e2.2-{[(Pyridin-4-ylmethyl)-amino]-methyl}-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

10 Vanyandatas An

Verwendetes Amin: 4-Picolylamin Ausbeute: 0,025 g (67 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 229 (100)

### 15 **f2**. 1-[3-(2,5-Diamino-benzylamino)-propyl]-pyrrolidin-2-on-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 1-(3-aminopropyl)-2-pyrrolidon

Ausbeute: 0,025 g (67 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 263 (100)-

20

25

.30

35

50

5

# g2.2-(4-Amino-2-methyl-phenyl)aminomethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid und 2-(4-Amino-3-methyl-phenyl)aminomethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-tert.-Butyloxycarbonylamino-3-methyl-anilin und 4tert.-Butyloxycarbonylamino-2-me-

thyl-anilin

Ausbeute: 0,021 g (27 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 243 (80)

# h2.2-[5-Amino-2-(2,5-diamino-benzylamino)-phenyl]-ethanol-Hydrochloride und 2-[2-Amino-5-(2,5-diamino-benzylamino)-phenyl]ethanol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-tert.-Butyloxycarbonylamino-3-(2-hydroxyethyl)anilin und 4-tert.-Butyloxycarbonylami-

no-2-(2-hydroxyethyl)-anilin

Ausbeute: 0,025 g ( 30 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 273 (100)

## i2. 2-(3-Amino-phenyl)aminomethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 3-tert.-Butyloxycarbonylamino-anilin

Ausbeute: 0,025 g (67 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 229 (100)

# j2. 4-[2-(2,5-Diamino-benzylamino)-ethyl]-benzenesulfonamid-Hydrochlorid

45 Verwendetes Amin: 4-(2-Aminoethyl)-benzensulfonamid

Ausbeute: 0,025 g (58 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 321 (100)

#### k2.2-[4-Amino-2-(2,5-diamino-benzylamino)-phenoxy]-ethanol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-tert.-Butyloxycarbonylamino-2-amino-(2-hydroxy)ethoxy-benzol

Ausbeute: 0,025 g ( 58 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 289 (100)

# .55 I2. 2-f(2,5-Diamino-benzyl)-(2-hydroxy-ethyl)-aminol-ethanol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Diethanolamin Ausbeute: 0,025 g (75 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 226 (100)

# m2. [1-(2,5-Diamino-benzyl)-pyrrolidin-2-yl]-methanol-Hydrochlorid

5 Verwendetes Amin: Prolinol

Ausbeute: 0,025 g (76 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 222 (100)

# n2.1-(2,5-Diamino-benzyl)-pyrrolidin-3-ol-Hydrochlorid

10

Verwendetes Amin: 3-Hydroxy-pyrrolidin Ausbeute: 0,025 g ( 79 % der Theorie) Masspektrum: MH+ 208 (100)

Wassperkram. Will 200 (100)

# 15 o2.1-(2,5-Diamino-benzyl)-pyrrolidin-2-carbonsäureamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Prolinamid Ausbeute: 0,025 g ( 73 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 235 (100)

20

25

30

35

40

#### p2.1-(2,5-Diamino-benzyl)-piperidin-3-ol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 3-hydroxypiperidin Ausbeute: 0,025 g ( 76 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 222 (100)

#### q2.2-(2,5-Diamino-benzylamino)-propan-1,3-diol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 3-Amino-1,2-propandiol Ausbeute: 0,015 g (47 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 212 (100)

# r2. 2-(2,5-Diamino-benzylamino)-3-hydroxy-propionamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 3-Hydory-2-amino-propionamid

Ausbeute: 0,025 g ( 75 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 225 (100)

#### s2.2-(2,5-Diamino-benzylamino)-bernsteinsäure-Hydrochlorid

.

Verwendetes Amin: Asparagin

Ausbeute: 0,037 g (102 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 253 (100)

# 45 t2. 2-Cyclopropylaminomethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Cyclopropylamin Ausbeute: 0,025 g ( 87 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 178 (100)

50

55

# u2.2-(2,5-Diamino-benzylamino)-ethanol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Ethanolamin Aûsbeute: 0,025 g ( 86 % der Theorie) Masspektrum: MH+ 182 (100)

# v2.(2,5-Diamino-benzylamino)-essigsäure-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Glycin

Ausbeute: 0,025 g (82 % der Theorie)

# w2. 4-(2,5-Diamino-benzylamino)-phenol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-Aminophenol Ausbeute: 0,025 g (74 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 230 (100)

#### 10 x2.2-(Benzo[1,3]dioxol-5-ylaminomethyl)-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 3,4-Methylendioxy-anilin Ausbeute: 0,025 g ( 68 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 258 (100)

15

20

25

30

3Ś

45

50

55

# y2.[(2,5-Diamino-benzyl)-methyl-amino]-acetonitril-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Methylaminoacetonitril Ausbeute: 0,025 g (83 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 191 (100)

# z2. 2-Pentylaminomethyl-benzene-1,4-diamin-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Pentylamin Ausbeute: 0,025 g (79 % der Theorie) Masspektrum: MH+ 208 (100)

#### a3.2-[(3-Dimethylamino-propylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 3-Dimethylamino-propylamin Ausbeute: 0,025 g (68 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 223 (100)

#### b3.2-{[2-(5-Nitro-pyridin-2-ylamino)-ethylamino]-methyl}-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Amino-5-nitro-pyridin Ausbeute: 0,025 g (56 % der Theorie) Masspektrum: MH+ 303 (100)

#### 40 c3.2-[(2-Amino-ethylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Ethylendiamin Ausbeute: 0,025 g (77 % der Theorie) Masspektrum: MH+ 181 (100)

d3.3-[2-(2,5-Diamino-benzylamino)-1-hydroxy-ethyl]-phenol-Hydrochloride

Verwendetes Amin: 1-(3-Hydroxyphenyl)-2-aminoethanol Ausbeute: 0,025 g (65 % der Theorie) Masspektrum: MH+ 274 (100)

#### e3.2-[(4-Methyl-pyridin-2-ylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Picolylamin Ausbeute: 0,022 g (65 % der Theorie) Masspektrum: MH+ 229 (100)

# f3. 2-(2,5-Diamino-benzyl)-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin-6,7-diol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 1-Methyl-6,7-dihydroxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin Ausbeute: 0,015 g ( 37 % der Theo-

rie)

Masspektrum: MH+ 300 (100)

### g3.2-(2,5-Diamino-benzylamino)-4-methylsulfanyl-buttersäure-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Amino-4-methylmercapto-buttersäure

Ausbeute: 0,012 g ( 32 % der Theorie)

# 10 h3.1-(2,5-Diamino-benzyl)-pyrrolidine-2-carbonsäure-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Pyrrolidin-2-carbonsäure Ausbeute: 0,025 g ( 72 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 236 (55)

15

20

25

30

35

# 13. 2-Phenylaminomethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Anilin

Ausbeute: 0,025 g (77 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 214 (100)

### j3. 2-(4-Dimethylamino-phenylaminomethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-Amino-N,N-dimethylanilin

Ausbeute: 0,025 g (62 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 257 (100)

#### k3.1-[3-(2,5-Diamino-benzylamino)-phenyl]-ethanol-Hydrochloride

Verwendetes Amin: 3-(1-hydroxyethyl)-anilin

Ausbeute: 0,025 g ( 68 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 258 (100)

#### 13. 2-[(3,4-Dimethoxy-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 3,4-Dimethoxy-anilin

Ausbeute: 0,025 g (65 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 274 (100)

# m3. 2-[(3-Fluoro-2-methoxy-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin. 3-Fluor-2-methoxy-anilin

Ausbeute: 0,021 g (57 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 262 (100)

45

50

55

# n3.4-Chloro-2-(2,5-diamino-benzylamino)-phenol-Hydrochloride

Verwendetes Amin: 4-Chlor-2-amino-phenol

Ausbeute: 0,025 g (67 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 264 (100)

#### o.2-[(4-Trifluoromethyl-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-Trifluormethyl-anilin

Ausbeute: 0,025 g (64 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 282 (100)

#### p3.2-(p-Tolylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-Methyl-anilin Ausbeute: 0,025 g ( 74 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 228 (100)

10

20

30

50

55

[0033] Beispiele 2: Synthese von 2,5-Diamino-1-(1-amino-ethyl)-benzol-Derivaten

# A. Synthese von (4-tert.-Butoxycarbonylamino-3-(1-hydroxy-ethylphenyl)-carbaminsäure-tert-butylester

[0034] 3,3 g (0,01 mol) (4-tert.-Butoxycarbonylamino-3-brom-phenyl)carbaminsäure-tert.-butylester werden unter Argon in 200 ml Diethylether gelöst. Dann werden bei -25 °C zunächst 20 ml einer 1,6molaren Methyllithium-Lösung und sodann 16 ml einer 1,6molaren tert.-Butyllithium-Lösung zugegeben. Nach einer Stunde werden 1,2 ml (0,02 mol) Acetaldehyd zugegeben und die Reaktionsmischung langsam auf 20 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung mit Wasser hydrolisiert, die organische Phase mit verdünnter Natronlauge extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (8:2) gereinigt.

Es werden 3,0 g (85% der Theorie) (4-tert.-Butoxycarbonylamino-3-hydroxymethyl-phenyl)-carbaminsäure-tert.-buty-lester mit einem Schmelzpunkt von 189 °C erhalten.

# B. Synthese von (4-tert.-Butoxycarbonylamino-3-(1-amino-ethyl-phenyl)carbaminsäure-tert.-butylester

[0035] 3,5 g (4-tert-Butoxycarbonylamino-3-(1-hydroxy-ethyl-phenyl)carbaminsäure-tert.-butylester (0,01 mol) aus Stufe A werden in 30 ml Dichlormethan gelöst. Dann werden bei 4 °C 1,3 g (0,013 mol) Triethylamin und 2,4 g (0,01 mol) Mesitylensulfochlorid zugegeben. Die Lösung wird zunächst eine Stunde bei 4 °C und anschließend eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (1:5) gereinigt.

Anschliessend wird das Produkt in 30 ml Dimethylsulfoxid gelöst und mit 3,5 g (0,05 mol) Natriumazid versetzt und sodann die Reaktionsmischung auf 60 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in Essigsäureethylester/Wasser gegossen und die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Essigsäureethylester/Hexan (1:6) gereinigt.

Das so erhaltene Produkt wird in Ethanol gelöst und unter Zusatz von 200 mg eines Palladium-Aktivkhole-Katalysators (10%ig) und 1,8 g (0,03mol) Essigsäure bei 25 °C hydriert. Nach 4 Stunden wird der Katalysator abfiltriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Chloroform/Methanol/Triethylamin (50:10:1) gereinigt.

Es werden 1,0 g (28% der Theorie) (4-tert.-Butoxycarbonylamino-3-aminomethyl-phenyl)-carbaminsäure-tert.-butylester mit einem Schmelzpunkt von 170 °C erhalten.

### C. Synthese von 1,4-Diamino-2-(1-amino-ethyl)-benzolen

[0036] 0,033 g (0,0001 mol) (4-tert-Butoxycarbonylamino-3-(1-amino-ethylphenyl)-carbaminsäure-tert.-butylester aus Stufe B und 0,00015 mol des entsprechenden Aldehyds werden in 1,2-Dichlorethan gelöst. Anschliessend werden 0,1 ml einer Essigsäurelösung (1 M in 1,2-Dichlorethan) und

0,06 g (0,0003 mol) NaBH(OAc)3 hinzugegeben und die Reaktionsmischung 5 bis 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 10 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonat extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 4 ml Ethanol auf 50 °C erwärmt.

Anschliessend werden zur Herstellung des Hydrochlorides 1,5 ml einer 2,9 molaren ethanolische Salzsäurelösung zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 1 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

#### a. 1,4-Diamino-2-(1-butylamino-ethyl)-benzol-Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: Butyraldehyd Ausbeute: 0,025 g (78 % der Theorie) Masspektrum: 'MH+ 208(100)

# b. 1,4-Diamino-2-[1-(3-methyl-butylamino)-ethyl]-benzol-Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 3-Methyl-butylraldehyd Ausbeute: 0,025 g (75 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 222(100)

### c. 1,4-Diamino-2-(1-benzylamino-ethyl)-benzol-Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: Benzaldehyd Ausbeute: 0,025g (71 % der Theorie) Masspektrum: MH+ 242(100)

10

20

25

30

35

# d. 1,4-Diamino-2-{1-[(pyridin-2-ylmethyl)-amino]-ethyl}-benzol-Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: Pyridin-2-carbaldehyd Ausbeute: 0,025g (64 % der Theorie) Masspektrum: MH+ 243(20)

15

# e. 1,4-Diamino-2-{1-[(pyridin-3-ylmethyl)-aminol-ethyl}-benzol-Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: Pyridin-3-carbaldehyd Ausbeute: 0,025g (64 % der Theorie) Masspektrum: MH+ 243(50)

# f. 1,4-Diamino-2-{1-[(pyridin-4-ylmethyl)-amino]-ethyl}-benzol-Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: Pyridin-4-carbaldehyd Ausbeute: 0,025g (64 % der Theorie) Masspektrum: MH+ 243(100)

# g. 1,4-Diamino-2-{1-[(thiophen-2-ylmethyl)-amino]-ethyl}-benzol-Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: Thiophen-2-carbaldehyd Ausbeute: 0,025g (70 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 248(100)

# h. 1,4-Diamino-2-{1-[(thiophen-3-ylmethyl)-amino]-ethyl}-benzo-Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: Thiophen-2-carbaldehyd Ausbeute: 0,025g (70 % der Theorie) Masspektrum: MH+ 248(100)

40

45

50

#### i. 1,4-Diamino-2-[1-(Cyclohexylmethyl-amino)-ethyl]-benzol-Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: Cyclohexancarbaldehyd Ausbeute: 0,025g (70 % der Theorie) Masspektrum: MH+ 248(100)

# j. 4-{[1-(2,5-Diamino-phenyl)-ethylamino]-methyl}-phenol-Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 4-Hydroxy-benzaldehyd Ausbeute: 0,025g (68 % der Theorie) Masspektrum: MH+ 258(100)

# k.1,4-Diamino-2-[1-(4-dimethylamino-benzylamino)-ethyl]-benzolHydrochlorid

55 Verwendeter Aldehyd: 4-Dimethylamino-benzaldehyd Ausbeute: 0,020g (46 % der Theorie) Masspektrum: MH+ 285(100)

# I. 1,4-Diamino-2-[1-(4-nitro-benzylamino)-ethyl]-benzol-Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 4-Nitrobenzaldehyd Ausbeute: 0,025g (63 % der Theorie) Masspektrum: MH+ 286(100)

10

15

20

25

30

40

45

50

55

# m. 2-{[1-(2,5-Diamino-phenyl)-ethylamino]-methyl}-4-nitro-phenol-Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 2-Hydroxy-5-nitro-benzaldehyd Ausbeute: 0,025g (60 % der Theorie) Masspektrum: MH+ 303(100)

# n. 1,4-Diamino-2-[1-(4-pyrrolidin-1-yl-benzylamino)-ethyl]-benzol-Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 4-Pyrrolidino-benzaldehyd Ausbeute: 0,025g (54 % der Theorie) Masspektrum: MH+ 311(20)

# p.1,4-Diamino-2-{1-[(benzo[1,3]dioxol-5-ylmethyl)-aminol-ethyl}-benzol -Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 3,4-Methylendioxy-benzaldehyd Ausbeute: 0,025g (63 % der Theorie) Masspektrum: MH+ 286(100)

#### q. 1,4-Diamino-2-[1-(3-chlor-benzylamino)-ethyl]-benzol-Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 3-Chlor-benzaldehyd Ausbeute: 0,025g (64 % der Theorie) Masspektrum: MH+ 276(100)

#### D. Synthese von 1,4-Diamino-2-(1-amino-ethyl)-benzolen

[0037] 0,033 g (0,0001 mol) (4-tert-Butoxycarbonylamino-3-(1-amino-ethylphenyl)-carbaminsäure-tert.-butylester aus Stufe B werden in 25 ml Ethanol gelöst. Anschließend werden unter Rückfluß 0,00015 mol des entsprechenden Fluorderivats zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in Wasser gegossen, die wässerige Phase mit Essigsäureethylester extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Hexan/ Essigsäureethylester (5:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 4 ml Ethanol auf 50 °C erwärmt. Anschließend werden zur Herstellung des Hydrochlorides 1,5 ml einer 2,9 molaren ethanolische Salzsäurelösung zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 1 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

# r. 1,4-Diamino-2-[1-(2-nitro-phenylamino)-ethyl]-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Fluorderivat: 1-Fluor-2-nitro-benzol Ausbeute: 0,025g (65 % der Theorie) Masspektrum: MH+ 273(100)

#### s. 1,4-Diamino-2-[1-(4-fluor-2-nitro-phenylamino)-ethyl]-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Fluorderivat: 1,4-Difluor-3-nitro-benzol Ausbeute: 0,020g (50 % der Theorie) Masspektrum: MH+ 291(100)

#### t. 1,4-Diamino-2-[1-(5-fluor-2-nitro-phenylamino)-ethyl]-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Fluorderivat: 1,5-Difluor-2-nitro-benzol Ausbeute: 0,025g (62 % der Theorie)

#### u. 1,4-Diamino-2-[1-(2-Fuor-6-nitro-phenylamino)-ethyl]-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Fluorderivat: 1,2-Fluor-6-nitro-benzol

Ausbeute: 0,025g (62 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 291(100)

# v. 2-[1 -(2,5-Diamino-phenyl)-ethylamino]-5-nitro-benzoesäure-Hydrochlorid

Verwendetes Fluorderivat: 2-Fluor-5-nitro-benzoesäure

Ausbeute: 0,025g (64 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 317(100)

# w. 1,4-Diamino-2-[1-(4-bromo-2-nitro-phenylamino)-ethyl]-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Fluorderivat: 1-Brom-4-fluor-3-nitro-benzol Ausbeute: 0,018g (39 % der Theorie)

x. 1,4-Diamino-2-[1-(4-Amino-2-nitro-phenylamino)-ethyl]-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Fluorderivat: 1-Fluor-2-nitro-4-amino-benzol Ausbeute: 0,016g (36 % der Theorie)

Masspektrum: MH+ 288(80)

## 20 Beispiele 3 bis 70: Haarfärbemittel

10

15

25

30

[0038] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

|   | 0,0125 mmol | Entwicklersubstanz der Formel (I) gemäss Tabelle 2 |
|---|-------------|--|
|   | 0,0125 mmol | Kupplersubstanz gemäß Tabelle 2                    |
|   | 0,01g       | Kaliumoleat (8prozentige wässrige Lösung)          |
|   | 0,01g       | Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)            |
|   | 0,01g       | Ethanol  |
| - | 0,003 g     | Ascorbinsäure                                      |
|   | ad 1,0 g    | Wasser   |

1 g der vorstehenden Färbelösung wird unmittelbar vor der Anwendung mit 1 g einer 6prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschliessend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die resultierenden Färbungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1:

| 40 | Beispiel | Entwicklersubstanz<br>der Formel (I) aus<br>Bsp. 1 |                            | Kupplersub   | stanz                           |               |
|----|----------|--|----------------------------|--|---------------------------------|---------------|
| 45 |          |  | l. 1,3-<br>Dihydroxybenzol | II. 1,3-Diamino-<br>4-(2-hydroxy-<br>ethoxy)-<br>benzol*sulfat | III. 5-Amino-2-<br>methylphenol | IV. 1-Naphtol |
|    | 3.       | a1.  | hell-lichtblond            | graublau   | mittelpurpur                    | graurosa      |
|    | 4.       | b1.  | hell-lichtblond            | blau   | hellpurpur                      | hell-graurosa |
| 50 | 5.       | c1.  | hell-lichtblond            | graublau   | hellpurpur                      | graurosa      |
|    | 6.       | d1.  | heliblond                  | bláu   | mittelpurpur                    | helipurpur    |
|    | 7.       | e1.  | hell-lichtblond            | graublau   | hellpurpur                      | graurosa      |
| 55 | 8.       | f1.  | heliblond                  | blau   | mittelpurpur                    | violett       |
| ,, | 9.       | g1.  | hell-lichtblond            | blau   | mittelpurpur                    | graurosa      |

Tabelle 1: (fortgesetzt)

| 5           | Beispiel | Entwicklersubstanz<br>der Formel (I) aus<br>Bsp. 1 |                            | Kupplersub   | stanz                           |               |
|-------------|----------|--|----------------------------|--|---------------------------------|---------------|
|             |          |  | l. 1,3-<br>Dihydroxybenzol | II. 1,3-Diamino-<br>4-(2-hydroxy-<br>ethoxy)-<br>benzol*sulfat | III. 5-Amino-2-<br>methylphenol | IV. 1-Naphtol |
| 10          | 10.      | h1.  | hell-lichtblond            | blau   | mittelpurpur                    | graurosa      |
|             | 11.      | i1.  | heliblond                  | blau   | mittelpurpur                    | violett       |
|             | 12.      | j <b>1</b> .                                       | heliblond                  | blau   | hellpurpur                      | graurosa      |
| 15          | 13.      | k1.  | hellblond                  | blau   | mittelpurpur                    | graurosa      |
|             | 14.      | 11.  | hell-lichtblond            | blau   | hellpurpur                      | graurosa      |
|             | 15.      | m1.  | hell-lichtblond            | blau   | hellpurpur                      | hellpurpur    |
| •           | 16.      | n1.  | hell-lichtblond            | blau   | hellpurpur                      | graurosa      |
| 20          | 17.      | o1.  | hellblond                  | blau   | mittelpurpur                    | hell-graurosa |
|             | 18.      | p1.  | hell-lichtblond            | blau   | hellpurpur                      | graurosa      |
|             | 19.      | q1.  | hell-lichtblond            | blau   | hellpurpur                      | graurosa      |
| 25          | 20.      | r1.  | blau                       | tiefblau   | blau                            | tiefblau      |
|             | 21.      | s1.  | rotbraun                   | graublau   | graurosa                        | graurosa      |
|             | 22.      | t1.  | hellrosa                   | hell-graublau  | hellrosa                        | graurosa      |
|             | 23.      | u1.  | hell-lichtblond            | hell-graublau  | hellpurpur                      | hell-graurosa |
| 30          | 24.      | v1.  | hell-lichtblond            | blau   | hellpurpur                      | graurosa      |
|             | 25.      | w1.  | hell-lichtblond            | blau   | hellpurpur                      | graurosa      |
|             | 26.      | x1.  | hell-aschblond             | blau   | mittelpurpur.                   | violett       |
| 35          | 27.      | y1.  | heliblond                  | blau   | mittelpurpur                    | violett       |
|             | 28.      | z1.  | hell-lichtblond            | graublau   | hellpurpur                      | graurosa      |
|             | 29.      | a2 .   | goldblond                  | grau   | mittelpurpur                    | mittelpurpur  |
| 40          | 30.      | b2   | hell-lichtblond            | blau   | hellpurpur                      | graurosa      |
| 40          | 31.      | c2   | heliblond                  | blau   | mittelpurpur                    | graurosa      |
|             | 32.      | d2   | mittel-purpur              | blau   | mittelpurpur                    | violett       |
|             | 33.      | e2   | hell-lichtblond            | blau   | mittelpurpur                    | mittelpurpur  |
| 45          | 34.      | f2   | hell-lichtblond            | blau   | hellpurpur                      | graurosa      |
|             | 35.      | g2   | violett                    | tiefblau   | violett                         | blau          |
|             | 36.      | , h2   | violett                    | tiefblau `   | violett                         | violett       |
| 50          | 37.      | i2   | tiefblau                   | tiefblau   | graurosa                        | graublau      |
|             | 38.      | j2   | hell-lichtblond            | graublau   | mittelpurpur                    | graurosa      |
|             | 39.      | k2 ·   | graublau                   | graublau   | graublau                        | graublau      |
|             | 40.      | 12   | hellblond                  | blau   | mittelpurpur                    | graurosa      |
| <i>55</i> . | 41.      | m2   | hellblond                  | blau   | mittelpurpur                    | graurosa      |
|             | 42.      | , n2   | hellblond                  | blau   | mittelpurpur                    | hell-graurosa |

Tabelle 1: (fortgesetzt)

|     | Beispiel | der Formel (I) aus Bsp. 1 | Kupplersubstanz            |  |                                 |               |
|-----|----------|---------------------------|----------------------------|--|---------------------------------|---------------|
|     |          |                           | l. 1,3-<br>Dihydroxybenzol | II. 1,3-Diamino-<br>4-(2-hydroxy-<br>ethoxy)-<br>benzol*sulfat | III. 5-Amino-2-<br>methylphenol | IV. 1-Naphtol |
| - 1 | 43.      | 02                        | hellblond                  | blau   | mittelpurpur                    | graurosa      |
| ŀ   | 44.      | p2                        | heilblond                  | blau   | mittelpurpur                    | graurosa      |
| . } | 45.      | q2                        | hell-lichtblond            | blau   | mittelpurpur                    | hell-graurosa |
|     | 46.      | 12                        | hellblond                  | tiefblau   | purpur                          | violett       |
|     | 47.      | s2                        | hell-lichtblond            | hell-graublau  | hellpurpur                      | helirosa      |
|     | 48.      | t2                        | hell-lichtblond            | blau   | mittelpurpur                    | graurosa      |
|     | 49.      | u2                        | hell-lichtblond            | graublau   | mittelpurpur                    | graurosa      |
| )   | 50.      | V2                        | hell-lichtblond            | graublau   | hellpurpur                      | graurosa      |
|     | 51.      | w2                        | hellpurpur                 | hellgrau   | hellpurpur                      | hellpurpur    |
|     | 52.      | x2                        | hell-aschblond             | graublau   | Not avialable                   | graurosa      |
| 5   | 53.      | y2                        | hellx-lichtblond           | graublau   | hellpurpur                      | hell-graurosa |
| •   | 54.      | z2                        | hell-lichtblond            | graublau   | hellpurpur                      | graurosa      |
|     | 55.      | a3                        | hell-lichtblond            | blau   | hellpurpur .                    | hellpurpur    |
|     | 56.      | b3                        | hell-lichtblond            | graublau   | hellpurpur                      | graurosa      |
| 0   | 57.      | c3                        | hell-lichtblond            | graublau   | purpur                          | graurosa      |
|     | 58.      | d3                        | hell-lichtblond            | graublau   | mittelpurpur                    | graurosa      |
|     | 59.      | e3                        | heliblond                  | tiefblau   | mittelpurpur                    | violett       |
|     | 60.      | f3                        | hell-lichtblond            | hell-graublau  | hellpurpur                      | graurosa      |
| 35  | 61.      | g3                        | hell-lichtblond            | hell-graublau  | hellrosa                        | heli-graurosa |
|     | 62.      | h3                        | hell-lichtblond            | graurosa   | hellpurpur                      | hell-graurosa |
|     | 63.      | i3                        | hellblond                  | tiefblau   | mittelpurpur                    | violett       |
| 40  | 64.      | j3                        | hell-aschblond             | graublau   | purpur                          | graurosa      |
|     | 65.      | k3                        | hell-aschblond             | . biau   | mittelpurpur                    | violett       |
|     | 66.      | 13                        | grau                       | blau   | violett                         | graurosa      |
| 45  | 67.      |                           | hellblond                  | blau   | mittelpurpur                    | violett       |
| 43  | 68.      | n3                        | hellblond                  | graublau   | graupurpur                      | graurosa      |
|     | 69.      | 03                        | heliblond                  | blau   | mittelpurpur                    | hellviolett   |
|     | 70.      | p3                        | hellblond                  | blau   | mittelpurpur                    | violett       |

# Beispiele 71 bis 80: Haarfärbemittel

55

[0039] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

|     |    | Entwicklersubstanz E1 bis E1" der Formel (I) gemäss Tabelle 2  |   |
|-----|----|--|---|
| - 1 | Χn | Entwicklersubstanz ET bis ET der Former (1) gernass Tabolio ET | ı |
| - 1 |    |  | 1 |

#### (fortgesetzt)

| Ug           | Entwicklersubstanz E2 bis E9 gemäss Tabelle 2        |
|--------------|--|
| Yg           | Kupplersubstanz K11 bis K36 gemäss Tabelle 4         |
| Z g          | direktziehender Farbstoff D1 bis D3 gemäss Tabelle 3 |
| 10,000 g     | Kaliumoleat (8prozentige wässrige Lösung)            |
| 10,000 g     | Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)              |
| 10,000 g     | Ethanol  |
| 0,300 g      | Ascorbinsäure  |
| ad 100,000 g | Wasser   |

30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen wässsrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschliessend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

#### Beispiele 81 bis 86: Haarfärbemittel

10

25

30

45

50

[0040] Es werden cremeförmige Farbträgermassen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

| Хg       | Entwicklersubstanz E1 bis E1" der Formel (I) gemäss Tabelle 2   |
|----------|---|
| Υg       | Kupplersubstanz K11 bis K36 gemäss Tabelle 4                    |
| Ζg       | direktziehender Farbstoff D2 gemäss Tabelle 3                   |
| 15,0 g   | Cetylalkohol  |
| · 0,3 g  | Ascorbinsäure   |
| 3,5 g    | Natriumlaurylalkoholdiglycolethersulfat, 28%ige wässrige Lösung |
| 3,0 g    | Ammoniak 22%ige wässrige Lösung                                 |
| 0,3 g    | Natriumsulfit, wasserfrei                                       |
| ad 100 g | Wasser  |

30 g der vorstehenden Färbecreme werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschliessend wird das Gemisch auf das Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind den nachfolgenden Tabellen 2 bis 6 zu entnehmen.

## Beispiele 87 bis 110: Haarfärbemittel

[0041] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

| 0,0125 mmol | Entwicklersubstanz der Formel (I) gemäss Tabelle 7 |
|-------------|--|
| 0,0125 mmol | Kupplersubstanz gemäß Tabelle 7                    |
| 0,01g       | Kaliumoleat (8prozentige wässrige Lösung)          |
| 0,01g       | Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)            |
| 0,01g       | Ethanol  |
| 0,003 g     | Ascorbinsäure                                      |
| ad 1,0 g    | Wasser   |

1 g der vorstehenden Färbelösung wird unmittelbar vor der Anwendung mit 1 g einer 6prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschliessend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die resultierenden Färbungen sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

# Tabelle 2:

|     | Entwicklersubstanzen  |
|-----|---|
| E1  | 2-Phenylaminomethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid (gemäss Beispiel 1i3)                     |
| E1' | 2-[(4-Methyl-pyridin-2-ylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid (gemäss Beispiel 1e3) |
| E1" | 2-[(2,5-Diamino-benzyl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol; Hydrochlorid (gemäss Beispiel 112)  |
| E2  | 1,4-Diaminobenzol   |
| E3  | 2,5-Diamino-phenylethanol-sulfat  |
| E4  | 3-Methyl-4-amino-phenol   |
| E5  | 4-Amino-2-aminomethyl-phenol-dihydrochlorid   |
| E6  | 4-Amino-phenol  |
| E7  | N,N-Bis(2'-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin-sulfat  |
| E8  | 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol-sulfat  |
| E9  | 2,5-Diaminotoluol-sulfat  |

# Tabelle 3:

|    | Direktziehende Farbstoffe                |  |
|----|--|--|
| D1 | 2,6-Diamino-3-((pyridin-3-yl)azo)pyridin |  |
| D2 | 6-Chlor-2-ethylamino-4-nitro-phenol      |  |
| D3 | 2-Amino-6-chlor-4-nitro-phenol           |  |

# Tabelle 4:

|     | Kupplersubstanzen                                   |
|-----|---|
| K11 | 1,3-Diaminobenzol                                   |
| K12 | 2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-anisol-sulfat      |
| K13 | 1,3-Diamino-4-(2'-Hydroxyethoxy)benzol-sulfat       |
| K14 | 2,4-Diamino-5-fluor-toluol-sulfat                   |
| K15 | 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-pyridin             |
| K16 | 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin-dihydrochlorid    |
| K17 | 2,4-Diamino-5-ethoxy-toluol-sulfat                  |
| K18 | N-(3-Dimethylamino)phenylharnstoff                  |
| K19 | 1,3-Bis(2,4-Diaminophenoxy)propan-tetrahydrochlorid |
| K21 | 3-Amino-phenol                                      |
| K22 | 5-Amino-2-methyl-phenol                             |
| K23 | 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol                     |
| K24 | 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol-sulfat              |
| K25 | 1-Naphthol  |
| K26 | 1-Acetoxy-2-methyl-naphthalin                       |
| K31 | 1,3-Dihydroxy-benzol                                |

Tabelle 4: (fortgesetzt)

|     | Kupplersubstanzen   |  |  |  |  |  |
|-----|---|--|--|--|--|--|
| K32 | 2-Methyl-1 ,3-dihydroxy-benzol                                |  |  |  |  |  |
| K33 | 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol                                  |  |  |  |  |  |
| K34 | 4-(2'-Hydroxyethyl)amino-1,2-methylendioxybenzol-hydrochlorid |  |  |  |  |  |
| K35 | 3,4-Methylendioxy-phenol                                      |  |  |  |  |  |
| K36 | 2-Amino-5-methyl-phenol                                       |  |  |  |  |  |

Tabelle 5: Haarfärbemittel

| Bsp.            | 71                        | 72       | 73       | 74      |  |  |  |
|-----------------|---------------------------|----------|----------|---------|--|--|--|
| Farb-<br>stoffe | (Farbstoffmenge in Gramm) |          |          |         |  |  |  |
| E1 .            | 0,35                      |          |          | 0,30    |  |  |  |
| E1'             |                           | 0,30     |          |         |  |  |  |
| E1"             |                           |          | 0,30     |         |  |  |  |
| E4              | 0,30                      |          |          |         |  |  |  |
| E5              |                           | 0,30     |          |         |  |  |  |
| E6              |                           |          | 0,30     |         |  |  |  |
| E8              |                           |          |          | 0,30    |  |  |  |
| K31             | 0,18                      |          |          | 0,20    |  |  |  |
| K32             | 1                         | 0,22     |          | 1       |  |  |  |
| K33             |                           |          | 0,20     |         |  |  |  |
| K25             | 0,30                      | 0,30     |          | 0,30    |  |  |  |
| K26             |                           |          | 0,35     |         |  |  |  |
| Farbe           | rotbraun                  | rotbraun | rotbraun | rotbrau |  |  |  |

# Tabelle 5 (Fortsetzung)

| Bsp.   | 75                        | 76    | 77    | 78    | 79    | 80    |  |
|--------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| Farb-  | (Farbstoffmenge in Gramm) |       |       |       |       |       |  |
| stoffe |                           |       |       |       |       | ,     |  |
| E1     | 0,50                      |       |       | 0,16  |       |       |  |
| E1'    |                           | 0,40  |       |       | 0,15  |       |  |
| E1"    |                           |       | 0,40  |       |       | 0.15  |  |
| E2     | <u> </u>                  | •     |       | 0,15  |       |       |  |
| E3     |                           |       |       |       | 0,15  |       |  |
| E9     |                           |       |       |       |       | 0,15  |  |
|        |                           |       |       |       |       |       |  |
| K12    |                           |       | 0,10  |       |       |       |  |
| K13    | 0,09                      | 0,09  |       |       |       |       |  |
| K31    | 0,20                      |       |       | 0,15  | 0,20  | 0,10  |  |
| K32    |                           | 0,20  |       | 0,10  |       | 0,10  |  |
| K33    |                           |       | 0,20  |       |       |       |  |
| K21    | 0,05                      |       |       |       |       |       |  |
| K22    |                           | 0,05  |       |       |       |       |  |
| K23    | 1                         |       | 0,05  | 0,10  | 0,10  | 0,10  |  |
| Farbe  | blond                     | blond | blond | blond | blond | blond |  |

Tabelle 6:

| Haarfärbemittel |      |                           |      |      |      |      |  |  |  |
|-----------------|------|---------------------------|------|------|------|------|--|--|--|
| Bsp.            | 81   | 82                        | 83   | 84   | 85   | 86   |  |  |  |
| Farbstoffe      |      | (Farbstoffmenge in Gramm) |      |      |      |      |  |  |  |
| E1              | 2,50 |                           |      | 0,90 |      |      |  |  |  |
| E1'             |      | 2,50                      |      |      | 0,90 |      |  |  |  |
| E1"             |      |                           | 2,50 |      |      | 0,90 |  |  |  |
| · K12           |      |                           |      | 0,10 | 0,10 | 0,10 |  |  |  |
| K13             | 1,10 | 1,10                      | 1,10 |      |      |      |  |  |  |
| K31             | 1,10 | 1,10                      | 1,10 | 0,40 | 0,40 | 0,40 |  |  |  |

Tabelle 6: (fortgesetzt)

| Haarfärbemittel |                                      |         |         |       |       |       |  |  |
|-----------------|--------------------------------------|---------|---------|-------|-------|-------|--|--|
| Bsp.            | 81                                   | 82      | 83      | 84    | 85    | 86    |  |  |
| Farbstoffe      | Farbstoffe (Farbstoffmenge in Gramm) |         |         |       |       |       |  |  |
| D2              |                                      |         |         | 0,10  | 0,10  | 0,10  |  |  |
| K23             |                                      |         | 0,05    | 0,10  | 0,10  | 0,10  |  |  |
| Farbe           | schwarz                              | schwarz | schwarz | braun | braun | braun |  |  |

|                 |   | 7                           | abelle 7:  |                                 |               |  |  |  |
|-----------------|---|-----------------------------|--|---------------------------------|---------------|--|--|--|
| Haarfärbemittel |   |                             |  |                                 |               |  |  |  |
| Beispiel        | Entwickler-<br>substanz der<br>Formel (I) aus<br>Bsp. 2 | Kupplersubstanz             |  |                                 |               |  |  |  |
|                 | ·   | l. 1,3-Dihydroxy-<br>benzol | II. 1,3-Diamino-4-<br>(2-hydroxy-<br>ethoxy)-<br>benzol*sulfat | III. 5-Amino-<br>2-methylphenol | IV. 1-Naphtol |  |  |  |
| 87.             | a.  | hell-lichtblond             | graublau   | purpur                          | graurosa      |  |  |  |
| 88.             | b.  | hell-lichtblond             | blau   | hellpurpur                      | graurosa      |  |  |  |
| 89.             | c.  | hell-lichtblond             | graublau   | purpur                          | graurosa      |  |  |  |
| 90.             | d.  | hellblond                   | blau   | mittelpurpur                    | violett       |  |  |  |
| 91.             | e.  | hell-lichtblond             | graublau   | hellpurpur                      | graurosa      |  |  |  |
| 92.             | f.  | hellblond                   | blau   | mittelpurpur                    | grauviolett   |  |  |  |
| 93.             | g.  | hell-lichtblond             | graublau   | hellpurpur                      | graurosa      |  |  |  |
| 94.             | h.  | heliblond                   | graublau   | purpur                          | violett       |  |  |  |
| 95.             | i.  | hellblond                   | graublau   | hellpurpur                      | Hellviolett   |  |  |  |
| 96.             | j.  | heliblond                   | blau   | mittelpurpur                    | graurosa      |  |  |  |
| 97.             | k.  | hell-lichtblond             | blau   | helipurpur                      | graurosa      |  |  |  |
| 98.             | l.  | heliblond                   | blau   | purpur                          | Violett       |  |  |  |
| 99.             | m.  | gelb                        | braun  | rotbraun                        | rotbraun      |  |  |  |
| 100.            | . n. ·  | Hell-lichtblond             | grau   | hellpurpur                      | heliviolett   |  |  |  |
| 101.            | 0.  | hellblond                   | blau   | mittelpurpur                    | hell-graurosa |  |  |  |
| 102.            | p   | hell-lichtblond             | graublau   | hellpurpur                      | hellviolett   |  |  |  |
| 103.            | q.  | hell-lichtblond             | graublau   | hellpurpur                      | hellviolett   |  |  |  |
| 104.            | r.  | heliblond                   | grau   | rotwein                         | grauschwarz   |  |  |  |
| 105.            | S.  | grün                        | schwarzblau  | rotwein                         | grau          |  |  |  |
| 106.            | t.  | hellblond                   | graublau   | hellpurpur                      | grau          |  |  |  |
| 107.            | u.  | hell-lichtblond             | graublau   | mittellpurpur                   | hell-grauros  |  |  |  |
| 108.            | V.  | hell-lichtblond             | graublau   | rotbraun                        | grau          |  |  |  |

Tabelle 7: (fortgesetzt)

|          |   | Haa                         | rfärbemittel   |                                 |               |  |
|----------|---|-----------------------------|--|---------------------------------|---------------|--|
| Beispiel | Entwickler-<br>substanz der<br>Formel (I) aus<br>Bsp. 2 | Kupplersubstanz             |  |                                 |               |  |
|          |   | l. 1,3-Dihydroxy-<br>benzol | II. 1,3-Diamino-4-<br>(2-hydroxy-<br>ethoxy)-<br>benzol*sulfat | III. 5-Amino-<br>2-methylphenol | IV. 1-Naphtol |  |
| 109.     | w.  | hell-lichtblond             | graublau   | mittellpurpur                   | grau          |  |
| 110.     | x. ·  | hellpurpur                  | rotblau  | mittelpurpur                    | violett       |  |

Alle in der vorliegenden Anmeldung enthaltenen Prozentangaben stellen soweit nicht anders angegeben Gewichtsprozente dar.

# Patentansprüche

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1. 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivat der allgemeinen Formel (I)

worin

R1,R2,R3 und R4 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine  $C_1C_6$ -Alkylgruppe, eine  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe, eine  $C_2$ - $C_4$  Dihydroxyalkylgruppe oder eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy- $(C_1$ - $C_2)$  -alkylgruppe darstellen oder R1 und R2 beziehungsweise R3 und R4 einen viergliedrigen bis achtgliedrigen aliphatischen Ring bilden, wobei mindestens 2 der Reste R1 bis R4 Wasserstoff darstellen;

R5 gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe oder einer  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxygruppe ist;

R6 und R7 unabhänging voneinander gleich Wasserstoff, einer  $C_1$ - $C_2$ -Alkoxygruppe, einer  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe, einer  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe, einer  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe, einer  $C_3$ - $C_4$ -Dihydroxyalkylgruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Acetylaminoalkylgruppe einer  $C_1$ - $C_4$ -Methoxyalkylgruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Ethoxyalkylgruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Cyanalkylgruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Carboxyalkylgruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Aminocarbonylalkylgruppe, einer Pyridylmethylgruppe, einer Furfurylgruppe, einer hydrierten Furfurylgruppe, einer substituierten Pyridylgruppe, einem Rest der Formel (II)

einem Rest der Formel (III)

einem Rest der Formel (IV)

10

15

20

25

30

35

40

50

55

R18

H<sub>2</sub>N

N

R17

sind oder R6 und R7 gemeinsam einen Ring der Formel

bilden, wobei mindestens einer der Reste R6, R7 kein Wasserstoff ist;

R8 gleich Wasserstoff, oder einer C1-C6 Alkylgruppe Gruppe ist;

R9 gleich Wasserstoff, einer Carboxygruppe, oder einer Aminocarbonylgruppe ist;

R10, R11 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Aminocarbonylgruppe, einer Methylthiomethylgruppe, einem mit einer Phenylgruppe oder Hydroxygruppe substituierten Phenylrest oder einem Rest der Formel

$$-N$$
 oder  $N$  ist.

R12,R13,R14,R15,R16 unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxygruppe, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxygruppe, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Hydroxyalkylaminogruppe, eine Dialkylaminogruppe, eine Di(hydroxyalkyl)aminogruppe, eine (Dihydroxyalkyl)aminogruppe, eine (Hydroxyalkyl)alkylaminogruppe, eine Trifluormethan-gruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, eine -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, eine -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine  $C_3$ - $C_4$  Dihydroxyalkylgruppe bedeuten, oder zwei nebeneinanderliegende Reste R12 bis R16 eine -O-CH2-O-Brücke bilden;

R17 gleich einer  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe oder einer  $C_1$ - $C_4$  -Hydroxyalkylgruppe ist;

R18 gleich Wasserstoff oder einer C1-C6 Alkylgruppe Gruppe ist;

R19 gleich einer oder mehreren Wasserstoff, oder Hydroxy-, Carboxy-, Aminocarbonyl-, oder Hydroxymethyl-gruppe ist;

R20 gleich Wasserstoff, oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Alkylgruppe Gruppe ist; oder dessen physiologisch verträgliches,

wasserlösliches Salz.

10

15

- 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) einer oder mehrere der Reste R5 bis R8 gleich Wasserstoff sind.
- 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) die Reste R1, R2, R3 und R4 gleich Wasserstoff sind.
- 2-Aminoalkhyl-1,4-diaminobenzol-Derivat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) R8 gleich Wasserstoff und R6 und R7 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe, einem Rest der Formel (III) oder (IV) gemäss Anspruch 1 sind oder R6 und R7 gemeinsam einen aliphatischen Ring der Formel

- 5. 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es 20 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2-(2,3-Dihydroxypropyl)aminomethyl-1,4-diamino-benzol; 2-[ (2-amino-ethylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-hydroxyethylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[ (2,5-Diamino-benzyl)-methyl-amino]-ethanol; 2-(2,5-Diamino-benzylamino)-propan-1-ol; 2-[(2,5-Diamino-benzyl zyl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol; [1-(2,5-Diamino-benzyl)-pyrrolidin-2-yl]-methanol; 1-(2,5-Diamino-benzyl)-25 pyrrolidin-2-carbonsäureamid; 2-[(4-Methyl-pyridin-2-ylamino)-methyl]-1,4-diaminobenzol; 2-((2-Amino-phenyl-pyridin-2-ylamino)-methyl]-1,4-diaminobenzol; 2-((2-Amino-phenyl-pyridin-2-ylaminobenzol)-methyl amino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Chlor-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Dimethylaminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Fluorphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Hydroxyethylaminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-N,N-Bis(hydroxyethyl)-amino-phenylamino)-methyl thyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Pyrrolidinphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Amino-phenylamino-phenyl methyl) -1,4-diamino-benzol; 2-((3-Chlor-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Dimethylamino-phenylamino)-methyl) 30 amino)-methyl)-1,4-diaminobenzol; 2-((3-Fluor-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Hydroxyethyl-2-((3-N,N-Bis(hydroxyethyl)amino-phenylamino)-methyl)amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 1,4-diaminobenzol; 2-((3-Pyrrolidin-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Chlorphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Dimethylaminophenylamino-benzol) no)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Fluor-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Hydroxyethylami-35 no-phenylamino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-N,N-Bis(hydroxyethyl)aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; no-benzol; 2-((4-Pyrrolidin-phenylamino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-(2-Hydroxy)-ethoxy-4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Amino-4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Chlor-2-((2-Hydroxy-4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 40 benzol; 2-((2-Hydroxyethylamino-4amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Methyl-4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-(2-Hydroxy)-ethoxy-4-amino-phenylamino)-methyl) -1,4-diaminobenzol; 2-((3-Amino-4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Chlor-4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; thyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Hydroxy-4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Hydroxyethylamino-4-amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Methyl-4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-(2-Hydroxy)-ethoxyphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Hydroxy-phenylamino)-45 methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-(2-Hydroxy)-ethoxy-phenylamino)-methyl) -1,4-diamino-benzol; 2-((3-Hydroxy-phenylamino)-methyl) phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol;2-((4-(2-Hydroxy)-ethoxy-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Hydroxy-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-(Phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; [5-Amino-4-(2,5-diaminophenylamino)-pyrazol-1-yl]-ethanol; N2-(5-Amino-1-methyl-1 H-pyrazol-4-yl) -1,2,4-triamino-benzol; N2-(5-Amino-1-isopropyl-1 H-pyrazol-4-yl) -1,2,4-triamino-benzol und N2-(5-Amino-1,3-dimethyl-50 1H-pyrazol-4-yl)-1,2,4-triamino-benzol.
  - 6. Mittel zum oxidativen Färben von Keratinfasern auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, dadurch gekennzeichnet, dass es als Entwicklersubstanz mindestens ein 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivat der Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 5 enthält.
    - 7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es das 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivat der Formel

(I) in einer Menge von 0,005 bis 20,0 Gewichtsprozent enthält.

10

15

20

25

30

35

50

55

- Mittel nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupplersubstanz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methylbenzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methylbenzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hyd roxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 3,5 thoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxybenzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)-amino]anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diamino-phenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)-amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxy-propyl) amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzől, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin; 5-[(2-Hydroxyethyl )amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxyindol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion.
- 9. Mittel einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es außer dem 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivat der Formel (I) zusätzlich mindestens eine weitere Entwicklersubstanz, welche ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Diaminobenzol, 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, 4-Aminophenol und seinen Derivaten, 4,5-Diaminopyrazolderivaten und Tetraaminopyrimidinen, enthält.
- 10. Mittel nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen, bezogen auf die Gesamtmenge des F\u00e4rbemittels, jeweils in einer Gesamtmenge von 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten sind.
  - 11. Mittel nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthält.
- 0 12. Mittel nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Haarfärbemittel ist.